

PAT-NO: JP359157973A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59157973 A

TITLE: ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: September 7, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAWA, MASAYOSHI

AOKI, YOSHIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

KAO CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP58029941

APPL-DATE: February 24, 1983

INT-CL (IPC): H01M010/40

US-CL-CURRENT: 429/231.8

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the charge and discharge cycle life by providing a carbon fiber layer on the surface of an alkali metal.

CONSTITUTION: A negative electrode is obtained by clamping lithium metal 1 cut in a thin piece form by two sheets of active carbon fiber 2. A positive electrode 5 made of the active carbon fiber is arranged so as to enclose the electrode 1. A separator 3 is made of a glass filter and is inserted between the negative and positive electrodes 1 and 5. The quantity of electricity efficiency of thus obtained secondary battery is so good as approximately 80%

in the 200th cycle, while said efficiency of a secondary battery that uses the conventional lithium electrode is decreased slowly around the 70th cycle and then is reduced almost to less than 60% in the 120th cycle.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—157973

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 10/40

識別記号

庁内整理番号  
8424—5H

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月7日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 二次電池用電極

① 特 願 昭58—29941

② 出 願 昭58(1983)2月24日

⑦ 発 明 者 名和政良

箕面市半町4丁目14—16

⑫ 発 明 者 青木由郎

和歌山市西浜1130

⑪ 出 願 人 花王石鹼株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁  
目14番10号

⑭ 代 理 人 弁理士 有賀三幸 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

二次電池用電極

2. 特許請求の範囲

1. アルカリ金属表面に炭素繊維層を設けてな

る二次電池用電極

2. 炭素繊維が  $500 \sim 4000 \text{ m}^2 / \text{g}$  の比表

面積を有する活性炭繊維である特許請求の

範囲第1項記載の二次電池用電極。

3. アルカリ金属がリチウムである特許請求の

範囲第1項または第2項記載の二次電池用電

極。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、二次電池用電極に関し、更に詳  
しくは二次電池用アルカリ金属電極の改良に

関する。

リチウムのようなアルカリ金属は、その酸  
化還元電位が卑であるため高い電池電圧を得  
やすいこと、溶媒や溶媒中の不純物と反応し  
て表面に生成する化合物が保護皮膜となり保  
存性が良いこと等の利点があるため、これま  
で一次電池の陰極として使用されてきた。し  
かし、アルカリ金属を二次電池の陰極として  
使用する場合には、保護皮膜に起因する放電  
時の不均一溶解及び充電時のデンドライトの  
生成によつて電極であるアルカリ金属が溶解・  
脱落するため、充放電サイクル寿命が短かく、  
また放電時の起電力の持続性が悪いという欠  
点があつた。

本発明者らは、アルカリ金属を二次電池の

陰極として使用した場合の斯かる欠点を改良すべく鋭意検討した結果、アルカリ金属表面に炭素繊維層を設けることにより上記欠点を克服しうることを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明は、アルカリ金属表面に炭素繊維層を設けてなる二次電池用電極を提供するものである。

本発明で使用する炭素繊維は、表面積が大きく、電気抵抗が小さく、電解液に対して化学的に安定なものであることが必要であり、その原料はフェノール系、セルロース系、ビンチ系、アクリル系その他いづれであつても良い。このうち、特に好ましいものとしては、成形品の表面積が大きいこと、電導度が比較的高いこと等から、炭素繊維を賦活して得ら

れる比表面積  $500 \sim 4000 \text{ m}^2/\text{g}$  の活性炭素繊維成形品が挙げられる。活性炭素繊維には紙状、布状、フェルト状など各種のものがあるが、就中、布状のものが電導性の低いバインダー等の添加物が含まれていない、薄いにもかかわらず強度がある、取り扱いが容易である等の理由から好ましい。炭素繊維の厚さは特に限定されないが、好ましくは  $0.1 \sim 5 \text{ mm}$  である。

本発明で使用するアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等を挙げることができ、就中、リチウムが好ましい。

本発明の二次電池用電極は、実質的にアルカリ金属が炭素成形品を介して電解液と接しうる状態とすることにより製造され、具体的

には炭素繊維でアルカリ金属を包み込む方法もしくは巻き込む方法、また二枚の炭素繊維の間にアルカリ金属を挟み込む方法等を挙げることができる。

以下、実施例を示す図面とともに本発明を説明する。

第1図は本発明の電極を用いた二次電池の電極系の構成例を示す。1はリチウム金属を薄片状に切り出したもの（約  $15 \text{ mg}$ ）で、2枚の活性炭素繊維（ $3 \text{ cm}^2$ 、約  $30 \text{ mg}$ ）2で挟み込み陰極としたものである。5は活性炭素繊維（ $8 \text{ cm}^2$ 、約  $80 \text{ mg}$ ）からなる陽極で、上記陰極1をとり囲む様に配置されている。3はセパレーターで、ガラスフィルターからなり、上記陰極1と陽極5の間に介在せしめ

られている。4は白金のリード線である。

なお第2図は従来のリチウム金属電極を用いた二次電池の電極系の構成例で、活性炭素繊維を使用していない点で本発明と相違する。

次に、新しくして調製された二次電池用電極について、充放電サイクル寿命及び電圧安定性を調べた結果を示す。なお、これら試験においては、第1図及び第2図で示した電極系をテフロン製ホルダーで保持した後、 $\text{LiBF}_4$  1モルの炭酸プロピレン溶液に浸漬して得た二次電池を用いた。

#### (1) 充放電サイクル寿命

$3 \text{ mA/cm}^2$  の定電流で充放電（充電終止電圧  $4.2 \text{ V}$ ；放電終止電圧  $3.3 \text{ V}$ ）を繰り返し行い、充放電のサイクル数と電気量効率との関

係を調べた。この結果を第3図に示す。なお、電気量効率は次式により求めた。

$$\text{電気量効率} = \frac{\text{放電電流} \times \text{放電時間}}{\text{充電電流} \times \text{充電時間}}$$

ただし、式中、放電時間は充電終止電圧から放電終止電圧に、また充電時間は放電終止電圧から充電終止電圧に到るまでの所要時間である。

本発明の電極を使用した二次電池の電気量効率は、200サイクル目でも約80%程度と良好であるのに対し、従来のリチウム電極を使用した二次電池の電気量効率は、70サイクルあたりから徐々に低下し、120サイクルですでに60%以下に低下した。このことから、本発明電極を用いることにより二次

電池の充放電サイクル寿命が延びていることがわかる。

## (2) 電圧安定性

4mA/cm<sup>2</sup> の定電流で60分間充電を行ない、

4.2Vとした後、開回路電圧の時間変化を調べた。この結果を第4図に示す。

第4図より、本発明の電極を使用した二次電池は、従来のリチウム電極を使用したものに比べ、自己放電が小さく電圧安定性に優れていることがわかる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の電極を用いた二次電池の電極系の構成例を示す図面である。

第2図は、従来のリチウム電極を用いた二次電池の電極系の構成例を示す図面である。

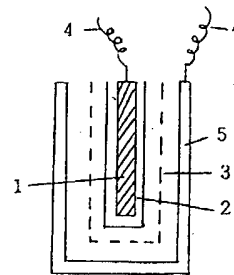
第3図は、本発明の電極を用いた二次電池と、従来のリチウム電極を用いた二次電池について、充放電回数に対する電気量効率の変化を示す図面である。

第4図は、本発明の電極を用いた二次電池と、従来のリチウム電極を用いた二次電池について、起電力の経時変化を示す図面である。

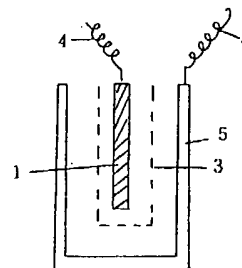
- 1 ----- リチウム電極    4 ----- リード線  
2 ----- 活性炭素繊維    5 ----- 活性炭素繊維  
3 ----- セパレーター

以 上

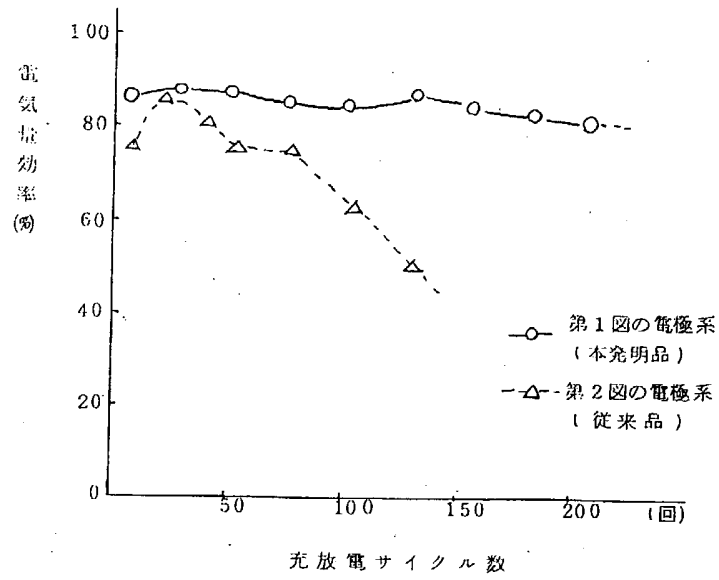
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

